

**Alkalische Spaltung und thermische Behandlung
von Imidosulfamid - Sulfonierung von Sulfamid**

Walter Oberseither
aus Nürnberg

1958

Alkalische Spaltung und thermische Behandlung von

Imidosulfamid - Sulfonierung von Sulfamid



Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Walter Oberseither

aus

Nürnberg

1958

Als Dissertation genehmigt

von der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität

Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Mai 1958

Dekan: Universitätsprofessor Dr.phil. R. Fleischmann

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr.phil. A. Meuwesen

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr.phil. O. Dann

Meinen Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde von Dezember 1955
bis Januar 1958 im Institut für Anorganische Chemie
der Universität Erlangen ausgeführt

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Univ.-Prof. Dr. Alwin Meuwsen,
danke ich herzlich für das meiner Arbeit entgegenge-
brachte Interesse sowie für viele Ratschläge, die ich
während der Ausführung dieser Arbeit von ihm erhalten
habe.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
 Allgemeiner Teil	
Saure Hydrolyse von Trisulfimid und Imido- sulfamid	2
Umsetzung von Sulfamid mit Lauge	4
NH ₄ -Trisulfimid und überschüssige Lauge	5
Einwirkung von Lauge auf Imidosulfamid	6
Alkalische Hydrolyse von NaN(SO ₂ NH ₂) ₂	6
Umlagerung von Na- oder NH ₄ -Imidosulfamid in Sulfimidsalze	8
Einwirkung von SO ₃ auf NaN(SO ₂ NH ₂) ₂ , ferner auf H ₂ N.SO ₃ H sowie H ₂ NSO ₃ K	10
Sulfonierung von O ₂ S(NH ₂) ₂ mit C ₅ H ₅ N:SO ₃ . .	13
 Versuchsteil	
Ausgangsstoffe	14
Gasvolumetrische Bestimmung von NaN(SO ₂ NH ₂) ₂ mit BrOH	16
Analysenmethoden	19
1) Saure Hydrolyse von Trisulfimid und Imido- sulfamid	20
Analyse von Trisulfimid- und Imidosulfamid- Gemischen	21
2) Umsetzung von Sulfamid mit Lauge	23
Umsetzung von überschüssigem Sulfamid mit Lauge	24
AgN(SO ₂ NH ₂) ₂ , 2 H ₂ O	24
3) NH ₄ -Trisulfimid und überschüssige Lauge . .	25
4) Verhalten von Imidodisulfonat bei Einwir- kung von Säure und Lauge	26

	Seite
5) Einwirkung von KOH auf Imidosulfamid . . .	28
Alkalische Hydrolyse von $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$	
N_2 -Bestimmung im alkalischen Hydrolysat	
von $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$	30
Isolierung des Reaktionsproduktes bei al-	
kalischer Hydrolyse von $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$. . .	31
6) Umlagerung von Na- oder NH_4 -Imidosulfamid	
in Sulfimidsalze	34
7) Einwirkung von SO_3 auf $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$, $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{K}$ u.	
$\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$	37
8) Sulfonierung in der Schmelze mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$	43
Literaturverzeichnis	45

Z u s a m m e n f a s s u n g

= = = = =

Die Analyse von Trisulfimid- und Imidosulfamid durch Hydrolyse mit kalter und heißer 2n HCl wurde bei Gemischen im Molverhältnis 2.65 - 0.17 überprüft und als brauchbar befunden.

Die alkalische Verseifung von Sulfamid und Imidosulfamid wurde studiert. Überschüssige Lauge liefert bei genügend langer Einwirkung in beiden Fällen Sulfaminat und NH_3 . Sulfamid wird in NH_3 und 1 Mol Sulfaminat, Imidosulfamid im Molverhältnis 1:2 aufgespalten. Doch läßt sich eine Hydrolyse des $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ ohne Laugenüberschuß auch so führen, daß je 1 Mol Sulfamid als Silbersalz und Sulfaminat entsteht. Sämtliche Reaktionen wurden auf ein primär entstehendes O_2SNH zurückgeführt.

Die thermische Behandlung von Imidosulfamid-Salzen führt bei 200° zu Trisulfimidsalzen:



Freie Sulfaminsäure $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ und Na-Imidosulfamid $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ reagiert nicht mit säurefreiem SO_3 . Sulfaminat liefert hingegen lockere Addukte mit 1 oder 2 Mol SO_3 .

Sulfaminat gibt mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$ das bekannte Imido-disulfonat, mit Sulfamid entsteht $\text{O}_2\text{S}(\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}, \text{NC}_5\text{H}_5)_2$, das Py-Salz der auch sonst noch unbekannten Sulfamid-Disulfonsäure.

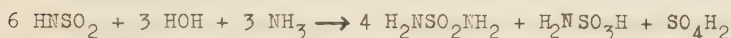


Digitized by the Internet Archive
in 2026

Allgemeiner Teil

Saure Hydrolyse von Trisulfimid und Imidosulfamid

Abweichend von GOEHRING und Mitarbeitern (1), wonach die saure Hydrolyse von Trisulfimid nach

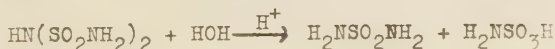


verläuft, fand OERTEL (2), daß sich bei 48-stündiger Einwirkung von kalter 2n HCl die Reaktion



vollzieht. Er stellte auch fest, daß Sulfaminsäure durch heiße 2n HCl innerhalb 60 min fast völlig in Sulfat überführt, hingegen Sulfamid unter denselben Bedingungen nur zu etwa 4% angegriffen wird. Daher liefert jedes mol Trisulfimid bei einstündiger Behandlung mit heißer 2n HCl neben Sulfamid 2 mol Sulfat, weil dann auch die erzeugte Sulfaminsäure in Sulfat umgewandelt wird.

Imidosulfamid hydrolysiert mit Säure nach KIRSSANOW und SOLOTOW (3) nach



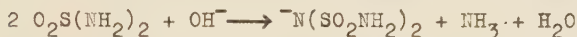
Der Vorgang vollzieht sich mit kalter 2n HCl in 48 h quantitativ; einstündiges Erhitzen mit 2n HCl liefert Sulfamid und Sulfat.

OERTEL (2) verwertete die Tatsache, daß $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ gegen kalte 2n HCl beständig ist und erst in der Siedehitze zu Sulfat hydrolysiert wird, um Gemische von Trisulfimid und Imidosulfamid quantitativ zu bestimmen. Läßt man auf solche Gemenge bei Raumtemperatur 2n HCl einwirken, so erhält man nach 48 h eine Sulfatmenge, die nur aus vorhandenem Trisulfimid entstanden ist: Trisulfimid-Sulfat (= T). Einstündiges Erhitzen mit 2n HCl liefert hingegen einen Sulfatwert, der durch zusätzliche völlige $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ -Hydrolyse bedingt ist, das Sulfaminsäure-Sulfat (= S). Aus $S - 2 T$ kann der Gehalt an Imidosulfamid im Gemisch mit Trisulfimid berechnet werden.

Von OERTEL wurde zunächst nur in drei Proben bekannter Zusammensetzung Trisulfimid und Imidosulfamid nebeneinander bestimmt. In den hier durchgeführten Versuchen wurde in den Analysenproben das Molverhältnis Trisulfimid zu Imidosulfamid zwischen 2.65 und 0.17 variiert; die Brauchbarkeit der von OERTEL entwickelten Analysenmethode konnte bestätigt werden; der relative Fehler betrug maximal 1%.

Umsetzung von Sulfamid mit Lauge

Die Einwirkung von Lauge auf Sulfamid im Molverhältnis 1:2 führt, wie KIRSSANOW und SOLOTOW (3) erstmals beschrieben haben, mit 90% Ausbeute zum Natriumsalz des Imidosulfamids. Dies wurde von JOSEPH (4) überprüft und konnte von uns auch bei Verwendung von KOH statt NaOH bestätigt werden:



Wir untersuchten ferner die Einwirkung überschüssiger Lauge auf Sulfamid. In der Siedehitze verbraucht 1 mol Sulfamid nach 45 min bereits 1 mol Lauge. Weitere Ansätze zeigten, daß pro mol Sulfamid mit überschüssiger Lauge 1 mol NH_3 entbunden wird:



Durch Reaktion von Sulfamid mit Lauge im Molverhältnis 3:2 glaubten wir zu Verbindungen mit längeren Ketten wie $\text{H}_2\text{N}.\text{SO}_2.\text{NH}.\text{SO}_2.\text{NH}.\text{SO}_2.\text{NH}_2$ zu gelangen. Jedoch wurde wiederum nur Imidosulfamid erhalten, das als Silbersalz $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$, 2 H_2O gefällt, zur Analyse gelangte.

Auch beim Versetzen einer wässrigen Na-Imidosulfamidlösung mit AgNO_3 entstand das gleiche Silbersalz mit 2 mol Kristallwasser, auch dann, wenn mit großem AgNO_3 -Überschuß (12:1) gearbeitet wurde.

KIRSSANOW stellte schon diese Verbindung mit geringerer

Ausbeute aus freiem Imidosulfamid her. GOEHRING und Mitarbeiter (5) beschreiben außerdem noch ein amorphes lichtempfindliches Trisilbersalz $\text{Ag}(\text{SO}_2\text{:NHAg})_2$, das wir nach den Angaben jedoch nicht erhalten konnten.

NH_4 -Trisulfimid und überschüssige Lauge

Trisulfimid-Ion, das in saurer Lösung schon bei Raumtemperatur Hydrolyse erleidet, erweist sich gegen Lauge sehr beständig. Die sich anschließende Hydrolyse mit kalter 2n HCl (48 h Dauer) als auch heißer 2n HCl (1 h) lieferte dieselbe SO_4 -Menge, wie sie das nicht mit Lauge vorbehandelte Trisulfimid zeigt.

Auch konnte nach vielstündiger Behandlung mit heißer Lauge das verwandte Trisulfimid als schwerlösliches Silbersalz zu 75-80% wieder gewonnen werden.

Diese Beständigkeit gegenüber OH^- ermöglicht es die Alkalisalze des Trisulfimids durch Umkochen mit Laugen aus dem vom Sulfamid her (4) leicht zugänglichen $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ darzustellen.

$\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ liefert mit Säure bei Raumtemperatur schon nach 3 h 1 mol SO_4^{-2} neben 1 mol H_2NSO_3^- . Hingegen erweist sich $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ gegenüber siedender 4n KOH praktisch völlig beständig.

Einwirkung von Lauge auf Imidosulfamid

$\text{HN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ kann zunächst formal als Amid der nur in Salzen bekannten $\text{HN}(\text{SO}_2\text{OH})_2$ aufgefaßt werden. Beim Erhitzen von Imidosulfamid mit Lauge entsteht zwar NH_3 , aber kein Imidodisulfonat. Die alkalischen Lösungen, die bis zu 6 h auf Siedetemperatur gehalten worden waren, gaben beim vorsichtigen Ansäuern mit HCl keine Fällung des schwerlöslichen, sehr beständigen $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$. Selbst beim stärkeren Ansäuern, sodaß schließlich eine 2n Säure vorlag, konnte selbst nach 48 h auch kein Sulfat als Hydrolysenprodukt von etwa entstandenem $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ nachgewiesen werden.

Dies beweist zugleich, daß durch Einwirkung von Lauge auf Imidosulfamid keinesfalls Trisulfimid entstanden sein kann, das auch mit Säure Sulfat liefern würde. Auch gaben die mit NO_3H angesäuerten Lösungen keine Fällung mit AgNO_3 .

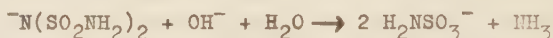
Alkalische Hydrolyse von $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$

Bei etwa 3-stündiger Einwirkung von heißer 0.1n OH^- verbraucht Na-Imidosulfamid erst annähernd 1 mol Lauge.

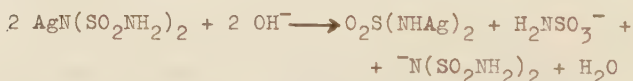
Wir bestimmten ferner den als NH_3 in der Siedehitze abgespaltenen Stickstoff und erhielten mit 2n Lauge bei 6 h Reaktionsdauer nur annähernd $\frac{1}{3}$ vom Gesamt-N als NH_3 .

Im alkalischen Hydrolysat wurde die entstandene Sulfaminsäure nach MEUWSEN und MERKEL (6) ermittelt und als Molverhältnis von eingesetztem Imidosulfamid zu Sulfaminat 1:2 ermittelt.

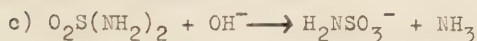
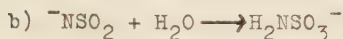
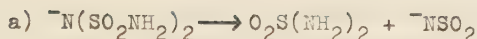
Das erzeugte Sulfaminat läßt sich auch isolieren. Versetzt man die alkalischen Lösungen, nachdem kein NH_3 mehr abzuspalten war, mit absol. Methanol, so wurden 85-93% der berechneten Menge an Sulfaminat gefällt:



Wesentlich gelinder verläuft die von WOLSTEIN u.a. (7) untersuchte Einwirkung von kalter 0.1 n Lauge auf $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$. Dabei soll 1 mol $\text{O}_2\text{S}(\text{NHA}g)_2$ sowie H_2NSO_3^- entstehen, wir konnten die Angaben in einem Versuch bestätigen. WOLSTEIN formuliert die in der Kälte verlaufende Umsetzung, wenn Laugenüberschuß vermieden wird:



Man kann annehmen, daß die Reaktion von $\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ mit OH^- im wässrigen Medium über ein unbekanntes monomeres Sulfimid-Ion O_2SN^- oder O_2SNH verläuft. Der Gesamtumsatz setzt sich dann aus den folgenden Teilreaktionen zusammen:



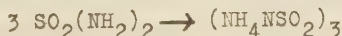
Aus a) und b) ergibt sich der Hydrolysenverlauf mit verdünnter Lauge in der Kälte, wie ihn WOLSTEIN zuerst durchgeführt hat, aus sämtlichen Teilgleichungen hingegen der Ablauf der Umsetzung in der Hitze mit $5n \text{ OH}^-$.

$^-\text{NSO}_2$ reagiert mit H_2O (b) so rasch zu Sulfaminat, daß keine Polymerisation zu Trisulfimid-Ion stattfindet. Trisulfimid entsteht in der Schmelze von Sulfamid oder, wie wir fanden, beim trockenen Erhitzen aus Imidosulfamidsalzen.

Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion für die verhältnismäßig langsam ablaufende alkalische Hydrolyse wird a) sein. Die durch Gleichung c) wiedergegebene Umsetzung verläuft sehr viel schneller.

Umlagerung v. Na- od. NH_4 -Imidosulfamid in Sulfimidsalze

Silber-Sulfimid (AgNSO_2)₃ wurde schon von TRAUBE 1892 in geringer Ausbeute durch Erhitzen von Sulfamid:



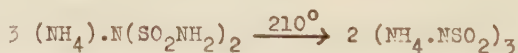
dargestellt. MEUWSEN und HEINZE (8) gelang es, das Silbersulfimid-Monohydrat mit etwa 70% Ausbeute aus dem $O_2S(NH_2)_2$ zu erhalten. JOSEPH (4) isolierte nach der Umlagerung des $O_2S(NH_2)_2$ mit etwa 90% Ausbeute aus der wässrigen Lösung durch Fällung mit Methanol $(NH_4NSO_2)_3$ als wasserfreie Verbindung.

Beim 6-10 h langen trockenen Erhitzen von Natrium-imidosulfamid auf $200-210^\circ$ erhielten wir nach Zugabe von $AgNO_3$ zur wässrigen Lösung Silber-Sulfimid $(AgNSO_2, H_2O)_3$ mit 50-60% Ausbeute.

Die unmittelbar nach der 6 h dauernden Umlagerung von Ammonium-Imidosulfamid durchgeführte $(NH_4)NSO_2$ -Isolierung mit absol. Methanol steigerte die NH_4 -Sulfimid-Ausbeute auf 80-85%.

$NH_4 \cdot N(SO_2NH_2)_2$ selbst, das nach JOSEPH (4) über freies Imidosulfamid nur mit 47% Ausbeute zu erhalten war, ließ sich aus $NaN(SO_2NH_2)_2$ durch Permutit RS als Kationenaustauscher mit sehr guter Ausbeute (90%) bequem gewinnen.

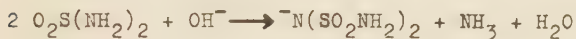
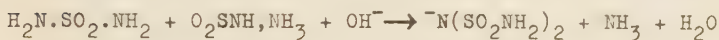
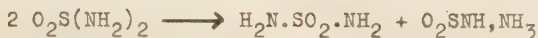
Die Umwandlung von Imidosulfamid- in Trisulfimid-salz erfolgt bei 210° nahezu quantitativ:



Die Reaktion verläuft wohl ebenso über ein auch in der Schmelze auftretendes monomeres O_2SNH, NH_3 , wobei die im schwach alkalischen Medium verlaufende Spaltung in Sulfamid und O_2SNH -Salz eintritt (siehe Gleichung a) Seite 8).

Das in der Schmelze gebildete O_2SNH, NH_3 polymerisiert sich zu Trisulfimidsalz und $O_2S(NH_2)_2$ erleidet die bekannte zum NH_4 -Trisulfimid führende Umlagerung.

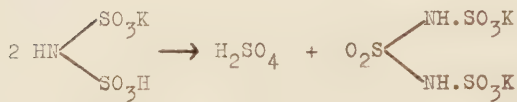
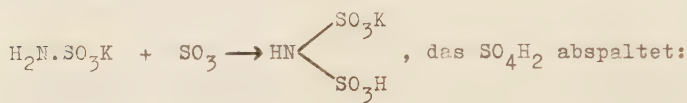
Die erst einsetzende Imidosulfimid-Spaltung wäre die Umkehrung der zum $HN(SO_2NH_2)_2$ -Salz führenden Umsetzung:



Einwirkung von SO_3 auf $KaN(SO_2NH_2)_2$, ferner auf $H_2N \cdot SO_3H$ sowie H_2NSO_3K .

JOSEPH (4) ließ saurefreies SO_3 bei verschiedenen Temperaturen auf $(KNSO_2)_3$ einwirken. Hierbei sollte das freie Elektronenpaar vom Sulfimid-Stickstoff die SO_3 -Elektronenlücke zum Oktett ergänzen und zur Bildung von $(KO_3S \cdot NSO_2)_3$ führen. Er erhielt bei 65° eine farblose, stark hygroskopische Verbindung von der Zusammensetzung $(KNSO_2)_3 \cdot 6 SO_3$. Bei ansteigender Temperatur bis 110° nimmt der SO_3 -Gehalt ab, wobei $(KNSO_2)_3 \cdot 3 SO_3$ entsteht. Die große H_2O -Empfindlichkeit erinnert jedoch mehr an SO_3 und macht die Struktur eines lockeren SO_3 -Addukts statt des gewünschten $(KO_3S \cdot NO_2)_3$ wahrscheinlich.

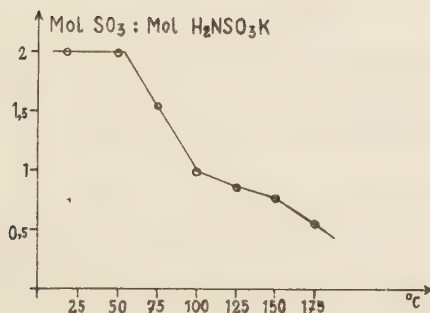
APPEL und HUBER (9) kondensierten gasförmiges SO_3 auf Sulfaminat sowie auf freie Sulfaminsäure und fanden, daß diese kein SO_3 aufzunehmen vermag, was mit der Betainstruktur $^+\text{H}_3\text{N}-\text{SO}_3^-$ der freien Säure erklärt wird. Sulfaminat hingegen nimmt zunächst 1 mol SO_3 auf:



wobei ein Disulfonat des Sulfamids entsteht.

Nähere Angaben über Isolierung und Eigenschaften der neuen Verbindung sind aus der Arbeit von APPEL und HUBER nicht zu entnehmen.

Nach unseren eigenen Versuchen, bei denen wir säurefreies SO_3 zwischen 15° und 175° auf Sulfaminsäure, Sulfaminat und Na-Imidosulfamid einwirken ließen, fanden wir, daß Sulfaminsäure und Na-Imidosulfamid kein SO_3 aufnehmen. Sulfaminat nahm hingegen bis zu 2 mol SO_3 auf.



Bei einigen Versuchen wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst und mit 0.1n OH^- titriert. Der Laugenverbrauch entsprach der aufgenommenen Menge SO_3 . Die von APPEL angegebenen Gleichungen ließen für die SO_4H_2 -freie Verbindung höchstens die Hälfte des aufgenommenen SO_3 als H_2SO_4 erwarten.

Bringt man das Reaktionsprodukt in Barytwasser, filtriert vom ausgefallenen BaSO_4 ab, entfernt überschüssiges Ba^{+2} mit CO_2 , so läßt sich aus dem Filtrat etwa 85% des eingesetzten Sulfaminats zurückgewinnen.

Auf Grund dieser Versuche möchten wir annehmen, daß eher eine Additionsverbindung $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{K}$ mit 1 oder 1 SO_3 entsteht, umso mehr als die auf nachfolgend beschriebenen Wege gewonnene Verbindung $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}.\text{SO}_3\text{H}.\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Säuren sehr schnell hydrolysiert. Es ist deshalb unwahrscheinlich, daß nach APPEL das K-Salz neben H_2SO_4 entstehen soll.

Sulfonierung von $O_2S(NH_2)_2$ mit $C_5H_5N:SO_3$

Mit der nach BAUMGARTEN (10) gewonnenen Pyridinium-sulfosäure ließ sich Pyridinium-Sulfaminat sulfonieren; wir gelangten zum bekannten K-Imidodisulfonat.

Analog gelang es nun als erstes, Pyridinium-Salz der unbekannten Sulfamid-Disulfosäure $O_2S(NH.SO_3H)_2$ darzustellen. Es hydrolysiert mit kalter 2n HCl rasch unter Sulfat-Bildung. Doch tritt die Fällung mit Ba^{+2} in der Kälte erst nach 5-10 min auf, ein Beweis, daß keine lockere Additionsverbindung vorliegt. Langsam bei Raumtemperatur und rasch mit heißer 2n HCl werden die beiden Sulfo-Gruppen abgespalten, worauf mit Ba-Salz $2/3$ des Gesamtschwefels gefällt wird.

Die schmale Ausbeute von etwa 16% $O_2S(NH.SO_3H,NC_5H_5)_2$ hat wohl darin ihren Grund, daß beim trockenen Erhitzen der Komponenten auf $130^\circ C$ auch Trisulfimid-Salz entsteht, das schon beim Erhitzen von $O_2S(NH_2)_2$ allein erzeugt wird.

Die Darstellung anderer Salze dieser 5-gliedrigen Verbindung bedarf noch eingehender Versuche.

Ausgangsstoffe

Sulfamid, $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$, wurde nach OERTEL (2) durch Umsetzung von O_2SCl_2 mit flüssigem NH_3 gewonnen, aus Methylacetat umkristallisiert und im Exsikkator getrocknet.

Sulfamid-Na, $\text{H}_2\text{N}.\text{SO}_2.\text{NH}.\text{Na}$, wurde nach JOSEPH (4) aus alkoholischer NaOH und Sulfamid dargestellt.

Sulfaminsäure, $\text{H}_2\text{N}.\text{SO}_3\text{H}$, wurde nach LAUMGARTEN (11) aus Harnstoff und Oleum gewonnen.

Zur Reinigung wurden 200g der rohen Sulfaminsäure in 500 ml H_2O von 80° gelöst, rasch filtriert und unter Rühren in einer Eis-Kochsalz-Mischung zur Kristallisation gebracht. Nach dreimaligem Umkristallisieren erhält man etwa 60g reinste Säure. Zersetzungspunkt 204° .

Prüfung auf Sulfat: 1g in 10 ml Wasser gelöst und mit 2 ml 2n BaCl_2 versetzt, liefert noch nach 1 h keine sichtbare Trübung.

Ammoniumtrisulfimid, $(\text{NH}_4.\text{MSO}_2)_3$, wurde nach JOSEPH (4) durch Erhitzen von Sulfamid auf 200° mit 85% Ausbeute erhalten.

75.0, 209.4 mg Sbst.: 183.2, 512.3 mg BaSO_4 .-

Ber. S 33.4 Gef. S 33.5, 33.6

Natrium-Imidosulfamid, $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$, nach JOSEPH aus Sulfamid und 0.5n NaOH mit 95% Ausbeute dargestellt, lieferte folgende Analysenwerte:

877.6 mg Sbst.: 316.4 mg Na_2SO_4 .-

385.4, 194.2 mg Sbst.: 918.4, 455.8 mg BaSO_4 .-

Ber. Na	11.6	S	32.2
Gef.	11.6		32.7, 32.2

Natrium-Imidosulfamid läßt sich auch aus Sulfamid und Natriumäthylat, jedoch nur mit größerem Zeitaufwand gewinnen. 4.8 g (50 mmol) $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ werden in 250 ml absol. Äthanol gelöst. Dazu läßt man in der Siedehitze 0.58g (25 mmol) Na in absol. Äthanol im Laufe von 4 h zutropfen. Gleichzeitig leitet man N_2 durch die Lösung, um das abgespaltene NH_3 zu entfernen. Die Umsetzung ist erst nach 8-10 h beendet. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 4.6 g (93% d.Th.).

222.0, 198.2 mg Sbst.: 81.0 mg Na_2SO_4 , 461.0 mg BaSO_4 .-

$\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$	Ber. Na	11.65	S	32.2
(197)	Gef.	11.8		32.0

Die Darstellung von Kalium-Imidosulfamid, $\text{KN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$, läßt sich analog dem Natriumsalz aus Sulfamid und 0.5n KOH mit 90% Ausbeute durchführen.

309.9, 409.9 mg Sbst.: 125.7, 167.0 mg K_2SO_4 .-

179.5, 201.3 mg Sbst.: 403.9, 445.9 mg BaSO_4 .-

$\text{KN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$	Ber. K	18.3	S	30.1
(213)	Gef.	18.2, 18.3		30.9, 30.4

Ammonium-Imidosulfamid, $\text{NH}_4.\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$, läßt sich nach JOSEPH aus $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ über freies Imidosulfamid

mit 47% Ausbeute, bezogen auf das umgesetzte Na-Imido-sulfamid, gewinnen.

Einfacher und in besserer Ausbeute erhält man es aus $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ mit Permutit RS als Kationenaustauscher.

Er wurde erst mit halbkonz. HCl behandelt, dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und damit eine Austauschersäule ($\varnothing$ 2.5cm; l 30cm) beschickt. Einwirkung von halbkonz. NH_3 belädt sie mit NH_4^+ .

Nun läßt man 9.85g (50 mmol) $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ in 100 ml H_2O langsam - etwa 5 ml pro min - durch die Austauschersäule tropfen. Anschließend wäscht man die Säule mit 500-600 ml H_2O , bis im angesäuerten Filtrat mit NO_2^- und Ba^{+2} keine Fällung mehr entsteht. Es wird im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 25-30° bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, dann die zähe Masse mit 100 ml absol. Äthanol bis zur Kristallisation verrieben. Man filtriert und wäscht mit Äther. Ausbeute: 8.2 - 8.9 g (85-93% d.Th.).

135.1 mg Sbst.: 327.4 mg BaSO_4 .-

256.1, 195.3, 221.4 mg Sbst.: 13.0, 10.0, 11.4 ml 0.1n NaOH.-
(Formol-Titration)

$\text{NH}_4\cdot\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$	Ber. S 33.4	$\cdot\text{NH}_4^+$ 9.4
(192.2)	Gef. 33.3	9.2, 9.2, 9.3

Gasvolumetrische Bestimmung von $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ mit BrOH.

Nach JOSEPH (4) wird Sulfamid analog dem Harnstoff mit BrOH zu N_2 oxydiert. Diese Reaktion läßt sich zur gasvolumetrischen Bestimmung des Sulfamids verwenden. Sie wird nicht durch die Anwesenheit von Trisulfimid und Sulf-

aminat gestört, die mit BrOH keinen N_2 liefern. Auffallend ist, wie wir fanden, daß bei analoger Behandlung von Na-Imidosulfamid mit BrOH $2/3$ seines Gesamt-N abgespalten werden, wie nachfolgende Bestimmungen zeigen:

Sie wurden nach JOSEPH (4) in der Apparatur von Zerewitinoff durchgeführt. Die Na-Imidosulfamid-Einwaagen wurden in 5-10 ml H_2O gelöst. Die benötigte BrNa-Lösung wurde vor jeder Bestimmung aus 0.5 ml Brom und 10 ml 30%ig NaOH frisch bereitet. Nach der Reaktion muß man noch etwa 30 min warten, bis sich das Bürettengas auf Raumtemperatur abgekühlt hat.

Einwaage $NaN(SO_2NH_2)_2$ mg	Gef. N_2 20° .737 Torr ml	N_2 bei Normalbedr. ml	Entspricht % N	Gefunde $NaN(SO_2NH_2)_2$ mg
215.4	26.0	23.62	13.7	207.1
119.0	15.3	13.48	14.1	118.0
222.9	28.4	25.03	14.0	220.1
199.3	25.3	22.30	14.0	196.1

$NaN(SO_2NH_2)_2$ enthält 21.3% Gesamt-N; $2/3$ davon sind 14.2%.

$HN(SO_3K)_2$ (12)

445g (2 mol) $S_2O_5K_2$ wurden in 1200 ml heissem H_2O gelöst, nach Abkühlung mit 55g (1 mol) NO_2K in 200 ml H_2O versetzt und das entstandene K-Nitridosulfonat nach mehrstündigem Stehen abgesaugt. Es wurde mit $2n$ SO_4H_2 zu einem Brei

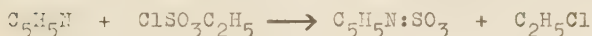
angerührt, 24 h stehen gelassen, dann abgenutscht. Aus 1 l schwach NH_3 -haltigem H_2O wurde umkristallisiert und mit Methanol, dann Äther gewaschen. Ausbeute: etwa 170g (= 67% d.Th.).

$\text{Cl} \cdot \text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_5$

wurde nach BEHREND (13) dargestellt. Zu SO_2Cl_2 läßt man bei -5° absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ im Molverh. 1:1 tropfen. Der entstehende ClH wird durch einen trockenen Luftstrom, der zugleich die Flüssigkeit durchmischt, weggeführt. Ausbeute: 70% d.Th. Kp_{14} : 52° .

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} : \text{SO}_3$

wurde nach BAUMGARTEN (10) gewonnen:



In einen Zweihalskolben mit Rührer und Tropftrichter gibt man 300 ml absol. CCl_4 vermischt mit 97 ml (1.2 mol) trockenem Pyridin. Unter Kühlung mit Eis/ NaCl -Mischung läßt man unter heftigem Rühren 114.5 ml (1 mol) $\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ zutropfen. Hierbei scheidet sich $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} : \text{SO}_3$ als farbloser Körper aus. Ist sämtlicher Ester zugegeben, wird abgesaugt und mehrmals mit kalter 1n HCl gewaschen. Nach Waschen mit Eiswasser wird auf Ton abgepreßt.

Das Rohprodukt wurde zur Reinigung unter Kühlung in 200 ml konz. Schwefelsäure gelöst und durch langsame Zugabe von 2 l Eiswasser wieder ausgefällt. Man wäscht mit Eiswasser und trocknet die auf Ton gepreßte Sulfosäure über P_2O_5 im Vakuum. Ausbeute: 120g (= 80% d.Th.).

Analysenmethoden

Qualitativer Nachweis von Sulfamid und Trisulfimid

Sulfamid wird in wässriger Lösung von einem Gemisch aus 3 g Äthylendiamin (70%) und 12g Formaldehyd (30%) bei 40-45° als farbloser, sandiger Niederschlag gefällt (16).

Trisulfimid-Ion gibt in neutralem Medium mit 0.01 m $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ einen Niederschlag (8).

SO_4^{2-} wurde, nach Zerstörung der S-N-Verbindungen durch NO_2H , nach HAHN (15) in großer Verdünnung gefällt, nachdem durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. HCl NO_3^- entfernt war.

Zur Na- oder K-Bestimmung wurde mit konz. SO_4H_2 in einer Platinschale abgeraucht und als SO_4Na_2 bzw. SO_4K_2 abgewogen.

Die Ag-Salze wurden mit 0.1n MCS^- und Fe^{+3} als Indikator titriert.

NH_4^+ -Imidosulfamid wurde durch die Formoltitration,

NH_4^+ -Trisulfimid durch NH_3 -Destillation mit Lauge bestimmt.

Sulfaminsäure läßt sich nach GOEHRING und SCHLAICH (14) mit 0.1 m NaNO_2 titrieren.

20 ml 0.1n KMnO_4 werden mit 20 ml 4n H_2SO_4 versetzt, mit Wasser auf 250 ml verdünnt, auf 40° erwärmt und mit der einzustellenden Nitrit-Lösung titriert. Die Titration

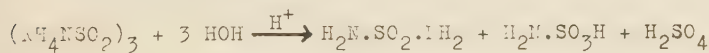
muß gegen Ende der Reaktion sehr langsam und unter kräftigem Umschütteln durchgeführt werden.

Die Nitritlösung läßt sich auch direkt gegen reine Sulfaminsäure einstellen. Die Einwaagen werden mit 50 ml H₂O versetzt und in der Kälte mit 0.1 m NaNO₂ unter Umschütteln langsam titriert, wobei N₂ entsteht. Sobald die Gasentwicklung nach NO₂⁻-Zusatz geringer wird, tüpfelt man die Lösung auf KJ-Stärkepapier. Beim Äquivalenzpunkt wird der Tüpfelfleck augenblicklich blau.

$$1 \text{ ml } 0.1n \text{ PC}_2\text{Na} = 9.709 \text{ mg H}_2\text{NSO}_3\text{H}$$

1) Saure Hydrolyse von Trisulfimid und Imidosulfamid

(NH₄NSO₂)₃ hydrolysiert nach OERTEL (2) mit 2n HCl in der Kälte während 48 Stunden nach



Anschließende SO₄²⁻-Fällung in der Kälte erfaßt demnach 1 mol Sulfat.

248.0, 217.6 mg Sbst.: 202.6, 177.4 mg BaSO₄.-

Ber. S 11.1 Gef. S 11.2, 11.2

Einstündiges Kochen mit 2n HCl hydrolysiert auch die entstandene Sulfaminsäure und die anschließende Fällung liefert 2 mol Sulfat.

187.8, 241.3 mg Sbst.: 306.1, 387.8 mg BaSO₄.-

Ber. S 22.2 Gef. S 22.4, 22.1

NaN(SO₂NH₂)₂ hydrolysiert in kalter 2n HCl gemäß



Durch einstündiges Kochen mit 2n HCl wird wiederum die entstandene Sulfaminsäure in Sulfat überführt.

279.7, 227.1 mg Sbst.: 324.3, 271.2 mg BaSO₄.-

Ber. S 16.1 Gef. S 15.9, 16.4

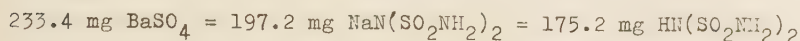
Die SO₄⁻²-Bestimmung nach HAHN (15) ist jedoch hier nicht anwendbar, weil die vorgeschriebenen Fällungsbedingungen die Hydrolyse noch weiterführen würden. Deshalb wurde nach 48 h Stehenlassen mit 50 ml kalter 2n HCl oder 1 h Erhitzen am Rückflußkühler auf 100 ml verdünnt, dann kalt mit überschüssigem 0.1 n BaCl₂ tropfenweise unter Umrühren gefällt. BaSO₄ setzte sich gut ab und konnte sofort durch G 3-Tiegel filtriert werden.

Analyse von Trisulfimid- und Imidosulfamid-Gemischen

Aus dem bei Raumtemperatur gewonnenen Trisulfimid-sulfat läßt sich der Gehalt der Mischung an Trisulfimid berechnen:

$$233.4 \text{ mg BaSO}_4 = 288.3 \text{ mg (NH}_4\text{NSO}_2)_3 = 237.3 \text{ mg (HNSO}_2)_3$$

Das nach einstündigem Kochen mit 2n HCl gewonnene Sulfaminsäure-Sulfat, um den doppelten Trisulfimid-Sulfatwert vermindert, entspricht dann dem Sulfat, das durch Verseifung der aus Imidosulfamid gebildeten Sulfaminsäure entstanden ist:



Molverh. (NH ₄ NSO ₂) ₃ : NaN(SO ₂ NH ₂) ₂	mg BaSO ₄ aus			mg (NH ₄ NSO ₂) ₃		mg NaN(SO ₂ NH ₂) ₂	
	T	S	S-2T	Gef.	Geg.	Gef.	Geg.
0.73	118.5	400.2	163.2	146.4	146.9	137.9	137.1
0.31	53.5	279.7	172.7	66.1	65.5	145.9	144.4
0.21	70.5	480.5	339.5	87.1	87.4	286.8	287.6
0.17	45.8	354.0	262.4	56.6	55.9	221.7	221.2
0.70	74.0	253.1	105.1	91.4	90.9	88.8	88.4
1.28	157.0	433.9	119.9	193.9	192.0	101.3	102.3
1.91	125.3	316.4	65.8	154.8	154.8	55.6	55.5
2.65	189.2	449.1	70.7	233.7	233.5	59.7	60.4

Trisulfimid und Imidosulfamid lassen sich also bei Abwesenheit von größeren Mengen Sulfamid nebeneinander bestimmen. Der relative Fehler bei obigen 16 Bestimmungen war gleich oder kleiner als 1%.

2) Umsetzung von Sulfamid mit Lauge

a) Etwa 2 mmol Sulfamid wurden mit 50 ml 0.1 NaOH verschieden lang erhitzt. Die dann noch unverbrauchte Lauge wurde mit 0.1n Säure zurücktitriert. Bei einer Versuchsdauer von mindestens 45 min beträgt das Molverhältnis Sulfamid zu verbrauchter Lauge 1:1. Auch 2 h Erhitzen liefert keinen höheren Laugenverbrauch.

$\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ Einwaage mg	Reaktions- dauer min	Verbrauch 0.1n OH^- ml	Molverhältnis Sulfamid : Lauge
229.5	5	20.9	1.1
188.3	10	18.0	1.1
188.6	15	18.5	1.1
209.1	25	21.3	1.0
240.2	30	23.4	1.1
194.3	30	19.4	1.0
178.8	60	18.8	1.0
184.5	90	18.3	1.0
184.0	120	18.9	1.0

b) Sulfamid-Einwaagen wurden mit 50 ml NaOH (5n) versetzt und in das Ganze heißer Wasserdampf eingeleitet. Das entweichende NH_3 wurde in 50 ml 0.1n H^+ aufgefangen und ihr Überschuß mit 0.1n OH^- zurücktitriert.

Einwaage mg	Reaktionszeit min	Verbrauch 0.1n H^+ ml	% N
296.8	15	30.1	14.2
205.2	15	21.1	14.4
151.8	45	15.6	14.4
191.8	45	19.9	14.5

Enthält Sulfamid 29.15% N, so wird mit heißer überschüssiger Lauge in 15-30 min die Hälfte seines N als NH_3 in Freiheit gesetzt. Läßt man Wasserdampf allein auf Sulfamid einwirken, so erhält man kein NH_3 : etwa 2 mmol Sulfamid wurden 3 h mit Wasserdampf erhitzt. Die vorgegebene 0.1n Säure (50 ml) konnte vollständig (49.9 ml 0.1n OH^-) zurücktitriert werden.

Umsetzung von überschüssigem Sulfamid mit Lauge

Es wurden 7.2g Sulfamid (75 mmol) und 100 ml 0.5n NaOH (50 mmol) 10 bzw. 30 min mit Wasserdampf behandelt. Eindampfen der Lösung im Vakuum bei 25-30° Badtemperatur ergab einen nicht kristallisierenden Syrup. Nach Neutralisation mit verd. NO_3H fällte 10%ige AgNO_3 -Lösung farblose Kristalle.

147.6, 202.7 mg Sbst.: 4.65 g, 6.35 ml 0.1n SCN^- .-
 167.9, 150.8 mg Sbst.: 248.6, 224.5 mg BaSO_4 .-
 6 Std. Trockenpistole bis zur Gewichtskonstanz bei 100°
 1.6494 g Sbst.: 1.4721 g 177.3 mg H_2O .-

$\text{AgN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ber. Ag 33.9	S 20.2	H_2O 11.3
(318)	Gef. 34.0, 33.8	20.3, 20.4	10.8

Ausbeute: 9.8 bzw. 10.1 g (83% d.Th.) Silbersalz.

$\text{AgN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Eine Lösung von 0.98 g (5 mmol) $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ in 50 ml Wasser wurde mit 0.85 g (5 mmol) bzw. 2.55g (15 mmol) und

10.2 g (60 mmol) AgNO_3 je. in 50 ml H_2O versetzt. Es wurden immer farblose $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$, 2 H_2O Kristalle erhalten. Ausbeute 1.15 - 1.3 g, d.s. etwa 80% d.Th.

278.3, 271.0, 288.7 mg Sbst.: 8.7, 8.5, 9.1 ml NCS^- .-

316.7 mg Sbst.: 468.3 mg BaSO_4 .-

310.4 mg Sbst.: 35.8 mg H_2O .-

$\text{AgN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$, 2 H_2O	Ber. Ag	33.9	S	20.2, H_2O	11.3
(318)	Gef.	33.7, 33.8, 34.0	20.3		11.5

Die Wasserbestimmung wurde durch Erhitzen im Trockenschrank auf 110° durchgeführt. Die Löslichkeit des Silbersalzes in Wasser von Raumtemperatur wurde durch Titration des Ag^+ in der gesättigten Lösung bestimmt.

250 ml Lösung: 13.05 ml NCS^- = 368.1 mg $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ oder 1.66g $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Liter der bei 20° gesättigten Lösung.

3) NH_4 -Trisulfimid und überschüssige Lauge

a) $(\text{NH}_4.\text{NSO}_2)_3$ wurde mit 25 ml 2n bzw. 4n Lauge verschiedene Zeiten gekocht, dann mit konz. HCl angesäuert, so daß dann eine etwa 2n H^+ -Lösung vorlag. Dann wurde sowohl bei Raumtemperatur als auch in der Siedehitze hydrolysiert.

Erhitzungs- dauer mit 4n Lauge Stunden	Hydrolyse mit 2n HCl	Einwaage mg	BaSO ₄ mg	Entspricht % S
1	kalt in 48 Stunden	96.5	77.5	11.0
2	"	200.9	163.8	11.2
5	"	134.1	106.2	10.9
2	heiß in 1 Stunde	260.0	414.5	21.9
6	"	204.7	320.5	21.5

(NH₄)NSO₂ enthält 33.4% S, hiervon $\frac{1}{3}$ = 11.1% und $\frac{2}{3}$ = 22.2% S

b) 1.9g (= 6.6 mmol) (NH₄.NSO₂)₃ wurden mit 25 ml 4n NaOH verschiedene Zeiten gekocht. Nach vorsichtigem Ansäuern mit NO₃H (1:1) wurde AgNO₃ zugegeben. Es entstanden 2.8 - 3.0 g farbloses (AgNSO₂)₃, entsprechend 75-80% des eingesetzten Trisulfimids. Dieselbe Ausbeute ergibt sich, wenn man die NH₄-Verbindung nur in kalter Lauge löst, nicht erhitzt, ansäuert und mit AgNO₃ fällt. Das Silbersalz wurde nach MEUWSEN und HEINZE (8) mit Methyljodid zum N-Methylderivat umgesetzt und durch seinen Schmelzpunkt als (H₃C.NSO₂)₃ identifiziert (Fp 120°).

4) Verhalten v. Imidodisulfonat bei Einwirkung v. Säure u. Lauge

Die saure Hydrolyse mit 50 ml 2n HCl führt bei Raumtemperatur schon nach 3 h zu 1 mol SO₄²⁻ und 1 mol H₂NSO₂O⁻. Die Auflösung des schwerlöslichen HN(SO₃K)₂ dauerte mindestens

3 h. Auch hier wurde die Fällung des erzeugten SO_4^{2-} bei Raumtemperatur vollzogen.

Reaktionsdauer Stunden	Einwaage mg	BaSO_4 mg	entspricht % S
3	200.0	137.5	12.9
3	232.8	222.4	13.0
6	327.1	306.7	12.9
20	430.5	409.3	13.1
48	324.7	303.6	12.8

$\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ enthält 25.3% Gesamt-S; davon $\frac{1}{2} = 12.65\%$.

Die bei der Hydrolyse gleichzeitig entstandene Sulfaminsäure wurde in zwei weiteren Versuchen nach GOEHRING und SCHLAICH (14) mit $0.1\text{n NO}_2\text{Na}$ bestimmt.

Reaktionszeit Stunden	Einwaage mg	Verbrauch 0.1n NO_2^- ml	Gef. $\text{H}_2\text{L}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{i}$ mg	Ber.
24	236.6	9.5	92.2	90.7
24	245.7	9.6	93.2	94.2

2.53 g (= 0.01 mol) $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ wurden mit 2n und 4n KOH verschieden lang (1-6 h) gekocht. Die alkalischen Lösungen wurden vorsichtig mit konz. HCl angesäuert. Das eingesetzte Disulfonat konnte zu 90-95% (2.2 - 2.4 g) zurückgewonnen werden. Dieser Verlust tritt auch auf, wenn man bei gleicher Konzentration das Salz nur in Lauge ohne zu erhitzen löst und mit Säure wieder ausfällt.

5) Einwirkung von KOH auf Imidosulfamid

2.13g $\text{KN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ (0.01 mol) wurden mit 2n und 4n KOH verschieden lang (1-6 h) zum Sieden erhitzt. Die alkalischen Lösungen gaben nach vorsichtigem Ansäuern mit konz. HCl keine Fällung von schwerlöslichen $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$. Auch nach stärkerem Ansäuern, wenn schließlich eine 2 n saure Lösung vorlag, konnte in der Lösung auch nach 48 h kein SO_4^{-2} , wie bei analoger Behandlung des $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$, nachgewiesen werden.

Alkalische Hydrolyse von $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$

a) $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ -Einwaagen wurden mit 50 ml 0.1n OH^- am Rückflußkühler erhitzt. Nach verschiedenen Zeiten wurde mit Säure die noch vorhandene Lauge zurücktitriert.

Einwaage		Reaktionszeit min	Verbrauch 0.1n OH^- ml	Molverhältnis $\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2:\text{OH}^-$
mg	mmol			
264.1	1.34	60	6.7	2.0
380.9	1.93	60	10.4	1.9
291.6	1.48	90	10.3	1.4
305.8	1.53	120	11.4	1.4
338.0	1.72	180	14.5	1.2

Imidosulfamid verbraucht also bei Einwirkung von 0.1n OH^- in der Siedehitze nach 3 h nur annähernd 1 mol Lauge.

b) 457.4 mg (= 2.32 mmol) $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ wurden mit 25 ml 2n KOH im Sieden geküht. Mit H_2 wurde das entbundene NH_3 in eine mit 20 ml 0.1n H^+ beschickte Vorlage überführt. Nach

bestimmter Zeit wurde die Vorlage rasch gewechselt. Die dabei auftretenden Verluste bedingen wohl, daß die ermittelte NH_3 -Menge nicht ganz $\frac{1}{3}$ des gesamten N im Imidosulfamid erreicht. Selbst 6-stündiges Kochen mit 2n NaOH liefert nicht mehr als $\frac{1}{3}$ des vorhandenen N als NH_3 .

Zum gleichen Ergebnis führten Versuche, bei denen NH_3 durch Wasserdampf in die Vorlage gespült wurde. Dabei entfielen die Verluste, die vorher durch Wechseln der Vorlage entstanden waren. Auch beim Erhitzen mit 5n Lauge wurde in $2\frac{1}{2}$ h nur $\frac{1}{3}$ des Gesamt-N im Imidosulfamid (mit 21.3% N) als NH_3 abgespalten.

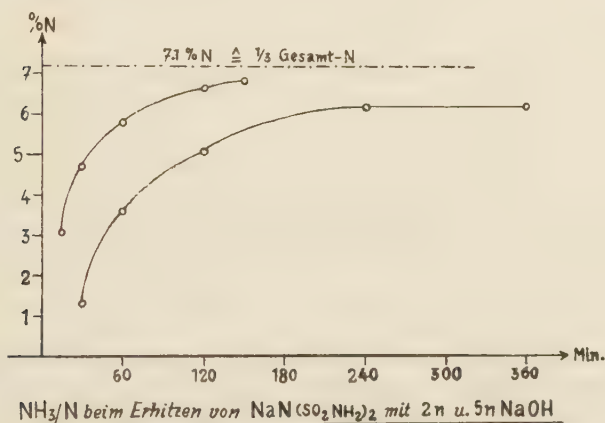
Versuch mit 50 ml 2n NaOH: 457.4 mg (2.32 mmol) $\text{NaK}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$, vorgelegt jeweils 20 ml 0.1n H^+ .

Reaktionszeit min	Verbrauch 0.1n H^+ ml	Gesamtverbrauch ml 0.1n H^+	Abgespalte % N als NH_3
30	4.1	4.1	1.3
60	7.8	11.9	3.7
120	4.6	16.5	5.1
240	3.6	20.1	6.2
300	0.2	20.3	6.2

Versuche mit jeweils 50 ml 5n NaOH; vorgelegt je 50 ml 0.1n H^+ .

$\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ Einwaage mg	Zeit min	Verbrauch 0.1n H^+ ml	Abgespalten % N als NH_3
362.7	15	8.1	3.1
258.5	30	8.6	4.7
205.1	60	8.5	5.8
183.8	120	8.8	6.7
189.4	150	9.2	6.8

$\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ enthält 21.3% Gesamt-N; $\frac{1}{3}$ davon beträgt 7.1%.



N_2 -Bestimmung im alkalischen Hydrolysat von $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$

Die Einwaagen von $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ waren mit 10 ml 5n NaOH 3 h in der Siedehitze behandelt und dann erst mit verd. SO_4 angesäuert worden, auf 100 ml verdünnt und davon je 20 ml mit HNO_3 zur Bestimmung von $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}^x$ umgesetzt worden.

^{x)} LEUWSEN und MERKEL (6)

Nach 10 min Verweilzeit wurde das Gasvolumen zur Befreiung von NO in einer Hempelpipette mit alkalischer KMnO_4 geschüttelt. Der verbliebene N_2 wurde in eine Meßbürette überführt.

1 ml N_2 (0°C ; 760 Torr) entspricht $4\frac{1}{3}$ mg $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$

$\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ mg	N_2 18° C; 736.5 Torr ml	N_2 Normalbedg. ml	Molverhältnis $\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2 : \text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$
181.3	46.3	41.20	1 : 2.0
181.3	45.8	40.76	1 : 1.98
93.2	23.8	21.18	1 : 2.0
93.2	24.0	21.36	1 : 2.02

Isolierung des Reaktionsproduktes bei alkalischer Hydrolyse von $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$

2 g (= 10.02 mmol) $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ wurden mit 25 ml 5n KOH 5 h in der Siedehitze gehalten, bis kein NH_3 mehr entwich. Nach dem Abkühlen wurde unter lebhaftem Rühren mit 500 ml Methanol versetzt. Die ausgeschiedenen farblosen Kristalle wurden abdekantiert und nochmals in 500 ml Methanol aufgeschwemmt. Sie zeigen dann keine alkalische Reaktion mehr und sind auch nicht hygroskopisch. Die Verunreinigung durch Na ist gering.

155.5, 128.9, 204.9 mg Sbst.: 101.0, 83.4, 134.7 mg K_2SO_4 .--
 108.0 mg Sbst.: 187.1 mg $BaSO_4$.--

$H_2N.SO_3K$	Ber. K 28.9	S 23.7
(135.2)	Gef. 29.2, 29.0, 29.5	23.8

Ausbeute: 2.3 - 2.5 g (85-93% d.Th.)

Die Angabe russischer Autoren (7) über die Einwirkung von Lauge auf $AgN(SO_2NH_2)_2$, wobei das Disilbersalz des Sulfamids $O_2S(NHAg)_2$ entstehen soll, wurde überprüft.

318 mg (= 1 mmol) $AgN(SO_2NH_2)_2$, 2 H_2O wurden 1 h bei Raumtemperatur mit 10 ml 0.1n NaOH geschüttelt. Vom entstandenen Disilbersulfamid $O_2S(NHAg)_2$ wurde abgetrennt und das Filtrat mit einigen Tropfen 0.1n NO_3H und überschüssigem Ag^+ versetzt. Die zur Umsetzung eingesetzte Lauge war fast verbraucht, schon einige Tropfen 0.1n NO_3H entfärbten die mit Phenolphthalein versetzte Reaktionslösung.

Nach 24 h wird der gebildete $AgN(SO_2NH_2)_2$, 2 H_2O -Niederschlag abgetrennt. In der dann verbleibenden Lösung läßt sich mit NO_2H das bei ursprünglicher Umsetzung mit OH^- gebildete $H_2N.SO_3^-$ durch die einsetzende N_2 -Entwicklung nachweisen.

129.6 mg Sbst.: 8.33 ml 0.1n SCN^- .-

$\text{O}_2\text{S}(\text{NEAg})_2$ Ber. Ag 69.6

(310) Gef. 69.3

Ausbeute: 134 mg (= 0.43 mmol)

137.6 mg Sbst.: 4.30 ml 0.1n SCN^- .-

$\text{AgN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ Ber. Ag 33.9

(318) Gef. 33.7

Ausbeute: 140 mg (= 0.44 mmol)

6) Umlagerung von Na- oder NH₄-Imidosulfamid in Sulfimidsalze

Ammonium-Sulf⁶imid wurde durch thermische Umlagerung von NH₄-N(SO₂NH₂)₂ bei 180-210° erhalten:



Die besten Sulfimidsalz-Ausbeuten wurden wie folgt erzielt: Etwa 2g (= 10 mmol) Na- bzw. NH₄-N(SO₂NH₂)₂ werden in ein mit seitlichem Ansatz versehenes starkwandiges Reagenzglas gefüllt. Durch die obere Öffnung reicht ein Thermometer bis zum Boden des Gefäßes, dessen Quecksilberbehälter vollständig von Substanz umgeben ist. Der seitliche Ansatz ragt in ein Glasrohr, wodurch das Eindringen von Öldämpfen verhindert und zugleich der Druck ausgeglichen wird.

Das Reagenzglas taucht etwa 5 cm tief in ein Ölbad, das langsam angeheizt wird. Im Laufe von 2 h wird die Temperatur auf 180°, während einer weiteren Stunde allmählich bis 200° gesteigert und dann 2 h auf 200° gehalten. Während einer weiteren Stunde wird die Temperatur noch auf 210° gebracht. Man erhitzt also insgesamt 6 h und läßt dann das Reaktionsgefäß langsam erkalten.

Beim Na-Imidosulfamid läßt sich die Sulfimidsalz-Ausbeute, die nach 6 h bei 50% liegt, durch 12 h Erhitzen über 60% steigern. Bei niedrigerer Temperatur, etwa 150°, erfolgt auch bei längerer Wärmezufuhr (12 h) keine Umlagerung. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in 10 ml Wasser aufgenommen, filtriert und mit 25 ml 10% H₃Ag versetzt. Die farblosen (AgHSO₂·H₂O)₃-Kristalle wurden auf einer Nutsche gesammelt, mit Alkohol, dann Äther gewaschen und getrocknet.

Lagert man NH_4 -Imidosulfamid um, so läßt sich das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 50 ml absol. Äthanol zur wässrigen Lösung isolieren. Man erhält das in Äthanol, Äther und anderen organischen Solventien unlösliche $(\text{NH}_4 \cdot \text{NSO}_2)_3$.

Thermische Zersetzung von

a) $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$

Einwaage		Dauer h	Gefälltes $\text{AgNSO}_2\text{H}_2\text{O}$		Ausbeute %	Bemerkungen
g	oder mmol		g	oder mmol		
1.23	6.25	7	1.37	6.7	53	1 h auf 210°
1.55	7.9	6	1.5	7.4	47	dto.
1.085	5.5	6	1.1	5.4	49	dto.
1.69	8.6	7	1.8	9.0	48	dto.
1.27	6.4	12	1.7	8.5	66	2 h auf 210°
1.30	6.6	10	1.68	8.2	62	1 h auf 210°
1.79	9.1	16	2.4	11.8	65	2 h auf 210°

In einem Vorversuch wurde 12 h auf 150° erhitzt, der Ag-Gehalt der Fällung lag bei 37.1% (ber. f. $\text{AgH}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2, 2\text{aq}$ 33.9% Ag).

Immer wurde der Silbergehalt des nicht bei 110° getrockneten $\text{AgNSO}_2\text{H}_2\text{O}$ bestimmt; statt des ber. Wertes, 52.9% Ag, wurde zwischen 52.6 und 52.8% Ag gefunden.

b) $(\text{NH}_4)\text{H}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$

Einwaage		Dauer h	durch Alkohol gefälltes $(\text{NH}_4)\text{NSO}_2$		Ausbeute %	Bemerkungen
g	oder mmol		g	oder mmol		
1.72	9.0	6	1.36	14.2	79	1 h auf 210°
1.21	6.3	6	0.96	10.0	79	dto.
1.77	9.2	6	1.55	16.2	79	dto.
1.81	9.4	6	1.54	16.0	85	dto.
1.94	10.1	6	1.63	17.05	84.5	dto.

Vorversuche hatten gezeigt, daß 180°, 6 h Reaktionstemperatur nicht ausreicht.

Nach vollzogener Umlagerung wurde durch Destillation mit NaOH der NH_4^+ -Gehalt kontrolliert; er schwankte zwischen 18.7 und 18.8% NH_4^+ gegenüber dem ber. Wert 18.8% NH_4^+ im $(\text{NH}_4.\text{NSO}_2)_3$.

7) Einwirkung von SO_3 auf $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$, $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{K}$ und $\text{Na}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$

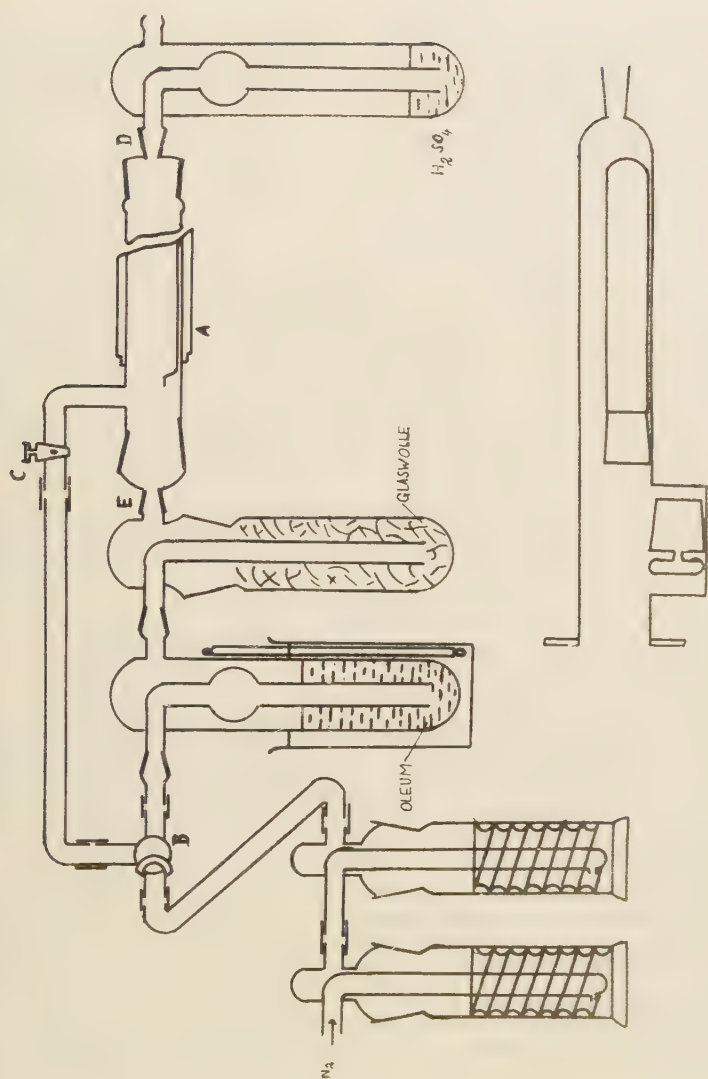
Apparatur

Zur Herstellung eines Stromes von reinem SO_3 diente die auf Seite 38 abgebildete Apparatur, die völligen Luftausschluß ermöglichte.

Im 30cm langen 2.5cm breiten Reaktionsrohr aus Supremax Glas befindet sich das Schiffchen A zur Aufnahme der Substanz. Das Rohr kann durch einen verschiebbaren, elektrisch geheizten Keramikofen geheizt werden. Die Temperatur im Reaktionsrohr wurde sowohl bei strömendem Stickstoff als auch im Vakuum in Abhängigkeit von der durch den Ofen gehenden Stromstärke vorher ermittelt.

Der einer Stahlflasche entnommene Stickstoff wurde in zwei Intensiv-Waschflaschen durch konz. H_2SO_4 getrocknet. Er kann durch den Dreiwegehahn B und die obere Verbindung über den Hahn C direkt, oder erst durch das Oleumgefäß und dadurch mit SO_3 beladen, ins Reaktionsrohr geleitet werden.

Das mit 65%igem Oleum gefüllte SO_3 -Gefäß befindet sich in einem Schwefelsäurebad. Dem Oleumgefäß schließt sich eine mit Glaswolle gefüllte Waschflasche an, die das SO_3/N_2 -Ge-



misch von mitgeführten Oleumtröpfchen befreit. Eine mit konz. H_2SO_4 gefüllte Waschflasche schließt das Reaktionsrohr gegen die Außenluft ab. Zur Dichtung der Schliffe wurde konz. H_2SO_4 verwandt.

Durchführung der Reaktion

Die Substanz wurde feinst gepulvert und über CaCl_2 im Vakuum getrocknet. Das Schiffchen samt Einwaage wurde bei D in das Reaktionsrohr gebracht. Nun leitet man zur Verdrängung der Luft bei geöffneten Hahn B und D N_2 durch die Apparatur. Dabei wird der Ofen auf die Reaktionstemperatur gebracht. Die übrigen Teile werden mit leuchtender Bunsenflamme ausgeheizt.

Durch Schließen von C und geeigneter Stellung von B läßt man nun den N_2 -Strom durch das auf 60° gebrachte Oleumgefäß perlen. Der mit SO_3 beladene N_2 strömt über die Glaswolle und trifft auf das Reaktionsgut. Ist die Apparatur frei von Feuchtigkeitsspuren, so sind keine SO_4H_2 -Nebel zu beobachten, das Glasgerät bleibt völlig durchsichtig.

Nach etwa 2 h ist die SO_3 -Aufnahme beendet. Nun wird Hahn C wieder geöffnet und der Dreiwegehahn B umgestellt, so daß der N_2 direkt durch das Reaktionsrohr strömt. Nach einer Stunde wird bei strömendem N_2 das Reaktionsrohr bei E von den beiden Waschflaschen getrennt und durch bereitgehaltene Schliffstopfen sofort verschlossen. Die Waschflasche bei D wird entfernt und durch eine Vakuumleitung ersetzt; im gleichen Augenblick schließt man Hahn C und stellt den N_2 -Strom ab.

Zur Entfernung von überschüssigem SO_3 wird nun 2h an der Wasserstrahlpumpe bei D evakuiert. Das an den kalten

stellen kondensierte SO_2 verflüchtigt sich leicht beim Erwärmen der Gefäßwand mit einem heißen Luftstrom (Föhn). Nun schließt man den Hahn des Vakuumvorstoßes und läßt erkalten.

Über ein CaCl_2 -Trockenrohr läßt man bei D trockene Luft in das Rohr einströmen. Nun setzt man den N_2 -Strom wieder in Gang und ersetzt den Vakuumvorstoß und den Übergangschliff D durch den abgebildeten Vorstoß nach Richards. In ihm befindet sich ein gewogenes und im Exsikkator getrocknetes Wägerohr. Bei unverminderter N_2 -Zufuhr wird auch der angesetzte Vorstoß und das Wägerohr von Luft befreit. Nun entfernt man den Stopfen bei E und schiebt im N_2 -Strom mit langem Glasstab das Schiffchen samt Substanz in das Wägerohr. Durch Drehen um 90° rollt der Schliffstopfen aus der Mulde und kann mit dem Glasstab in den Schliff des Wägeröhrchens gedrückt werden. Das Reaktionsprodukt ist nun zur Wägung bereit, ohne mit Luftfeuchtigkeit in Berührung gekommen zu sein.

a) $\text{H}_2\text{N}.\text{SO}_3\text{H}$

Einwaagen von 150-200 mg Sulfaminsäure nahmen bei Reaktionstemperaturen zwischen 15 und 175° etwa 3.5 - 0.3 mg SO_3 auf, was wohl auf Feuchtigkeitsspuren zurückzuführen ist. (1.6 mg H_2O verbinden sich mit 8.0 mg SO_3 zu SO_4H_2 .)

b) H₂N.SO₃K

Versuch nr.	Reaktions- temperatur °C	Einwaage H ₂ N.SO ₃ K		Gewichtszunahme SO ₃		Molverhältnis H ₂ N.SO ₃ K u. SO ₃
		mg	mmol	mg	mmol	
1	15	165.5	1.22	202.4	2.53	1 : 2.07
2	50	129.3	0.96	155.8	1.95	1 : 2.03
3	50	132.8	0.98	165.9	2.07	1 : 2.11
4	50	127.8	0.95	156.1	1.95	1 : 2.06
5	75	189.0	1.40	172.6	2.16	1 : 1.54
6	75	145.7	1.08	134.3	1.68	1 : 1.56
7	100	181.3	1.34	100.7	1.26	1 : 0.94
8	100	199.4	1.48	114.2	1.43	1 : 0.97
9	100	896.9	6.64	550.2	6.87	1 : 1.04
10	100	970.8	7.24	590.4	7.37	1 : 1.01
11	125	103.6	0.77	53.8	0.67	1 : 0.88
12	150	160.8	1.19	76.8	0.96	1 : 0.81
13	175	163.1	1.21	55.3	0.69	1 : 0.57

Bei den Versuchen 3, 4, 7 und 12 wurde das Reaktionsprodukt in H₂O gelöst und mit 0.1n OH⁻ titriert. Der Laugenverbrauch entsprach der aufgenommenen Menge SO₃.

Ber. 41.4 39.0 25.2 19.2 ml 0.1n OH⁻

Gef. 38.9 39.2 24.7 19.3 ml 0.1n OH⁻

Das Reaktionsprodukt der Versuche 9 und 10 wurde in Sarytwasser gebracht und vom ausgefallenen BaSO₄ abfiltriert. In dieser Lösung wurde überschüssiges Ba²⁺ mit CO₂ ausgefällt, das Filtrat mit 500 ml Methanol versetzt und von den ausgeschiedenen Kristallen abfiltriert.

128.4, 167.3 mg Sbst.: 82.4, 107.0 mg K_2SO_4 .-

114.6, 138.7 mg Sbst.: 198.5, 239.3 mg $BaSO_4$.-

$H_2N.SO_3K$ Ber. K 28.9 S 23.7

(135.18) Gef. 28.8 28.7 23.8, 23.7

Ausbeute: 0.76 und 0.84 g, d.s. 84 und 87% d.Th.

c) $NaH(SO_2NH_2)_2$

nahm bei Einwaagen von 150 - 200 mg zwischen 50-150°
um 8,8 - 4,3 mg zu.

8) Sulfonierung in der Schmelze mit $C_5H_5N:SO_3$

a) 2.64g (15 mmol) Pyridinium-Sulfaminat und 2.39g (15 mmol) Pyridiniumsulfosäure werden miteinander verrieben und nochmals über P_2O_5 getrocknet. Ein starkwandiges Reagenzglas wird damit beschickt und im H_2SO_4 -Bad langsam auf 100° erhitzt. Die Schmelze wird im Laufe von 30 min auf 125° gebracht und noch eine weitere halbe Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Die erkaltete Schmelze wird in wenig Wasser gelöst und mit KOH bis zum Umschlag von Phenolphthalein versetzt. Die durch Äthanol-Zusatz erhaltenen Kristalle werden wieder in wenig Lauge gelöst und durch Neutralisation mit HCl umgefällt.

100.1 mg, 178.5 mg Sbst.: 184.3 mg, 327.5 mg $BaSO_4$.-

130.0 mg, 159.5 mg Sbst.: 121.2 mg, 147.9 mg $BaSO_4$.-

(Hydrolysen-S mit 2n HCl bei Raumtemperatur)

239.5 mg Sbst.: 164.8 mg K_2SO_4 .-

$HN(SO_3K)_2$	Ber. S	25.3		HCl/S	12.65		K	30.9
(253)	Gef.	25.3	25.2		12.8	12.7		30.9

Ausbeute: 1.8g, (d.s. 47% d.Th.)

b) 2.4g (25 mmol) Sulfamid wurden mit 8.0g (50 mmol) $C_5H_5N:SO_3$ verrieben und nochmals über P_2O_5 getrocknet. Das Gemisch wird langsam auf 100° erhitzt, die Temperatur im Laufe von 30 min auf 125° gesteigert und dabei noch weitere 30 min gehalten. Nach der Erkälten wird die glasige Schmelze mit 50 ml Äthanol versetzt und durch Erwärmen in die kristalline Form überführt. Die anfallenden Kristalle sind leicht löslich in Wasser und können aus 50 ml Methanol umkristalli-

siert werden.

Sie werden von 2n HCl in der Kälte hydrolysiert und geben mit BaCl₂ nicht sofort, sondern erst nach 5-10 min eine Trübung. Mit 50 ml 2n HCl hydrolysiert die Verbindung bei Raumtemperatur innerhalb von 48 h, bei Siedehitze schon in 1 h und liefert 2 mol Sulfat.

143.8, 166.5 mg Sbst.: 238.7, 283.7 mg BaSO₄.-

96.0, 200.4 mg Sbst.: 105.2, 230.5 mg BaSO₄.-

(48 h mit 50 ml 2n HCl bei Raumtemperatur)

145.1 mg Sbst.: 165.8 mg BaSO₄.-

(1 h mit 50 ml 2n HCl in der Siedehitze)

6.060 mg Sbst.: 6.368 mg CO₂, 2.300 mg H₂O.-

4.962 mg Sbst.: 5.340 mg CO₂, 2.091 mg H₂O.-

O ₂ S(NH ₃ SO ₃ H,NC ₅ H ₅) ₂ (414)	Ber. S	23.2	HCl/S	15.4
	Gef.	22.8 23.4		15.1, 15.8, 15.7
	C	28.9	H	3.4
		28.7 29.4		4.2 4.7

Verdrängungstitration mit 0.1n NaOH und Phenolphthalein als Indikator:

261.4, 123.8 mg Sbst.: Ber. 12.6, 6.0 ml 0.1n OH⁻.-

Gef. 12.8, 6.05 ml 0.1n OH⁻.-

Ausbeute: 1.6 - 1.8g (d.s. 15-17% d.Th.)

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s
= = = = =

1. M. GOEHRING, H. HOMENSCHUTZ u. J. EBERT, Z.anorg.allg. Chemie 276, 47 (1954)
2. H. OERTEL, Diss. Erlangen 1957
3. A.W. KIRSSANOW u. Ju.M. SOLOTOW, J.allg.Chem. (russ.) 20, 1790 (1950)
4. W. JOSEPH, Diss. Erlangen 1955
5. M. GOEHRING, J. HEINKE, H. MALZ u. G. ROOS, Z.anorg.allg. Chem. 273, 200 (1953)
6. A. MEUWSEN u. H. MERKEL, Z.anorg.allg.Chem. 244, 89 (1940)
7. L.M. WOLSTEIN, N.N. FISSARSHEWSKAJA u.M.M. SLUTZKAJA, J.allg.Chem. (russ.) 26 (88), 389 (1956)
8. A. MEUWSEN u. G. HEINZE, Z.anorg.allg.Chem. 275, 49 (1954)
9. R. APPEL u. W. HUBER, Z.anorg.allg.Chem. 275, 338 (1954)
10. P. BAUMGARTEN, Ber.49, 1166 (1926)
11. P. BAUMGARTEN, Ber.dtsch.chem.Ges. 62, 1929 (1936)
12. F. RASCHIG, Liebig's Ann.Chem. 241, 171 (1897)
13. BEHREND, J.prakt.Chem. 15, 28 (1876)
14. M. GOEHRING u. J. SCHLAICH, Z.analyt.Chem. 129, 328 (1949)
15. F.L. HAHN, Z.anorg.allg.Chem. 126, 257 (1923)
16. M. PAQUIN, Angew.Chem. 60A, 320 (1948)

Lebenslauf

Am 21. Februar 1930 wurde ich in Nürnberg als Sohn des technischen Angestellten Andreas Oberseither und seiner Frau Sophie, geb. Höhenberger, geboren. Nach 4-jährigem Besuch der Volksschule Nürnberg trat ich in die Oberrealschule an der Löbleinstraße in Nürnberg ein. Im Jahre 1942 starb mein Vater. Während der 4. und 5. Klasse besuchte ich die Oberschule in Heidenheim an der Brenz. Nach Kriegsende war ich wieder Schüler der Oberrealschule Nürnberg, an der ich im Juli 1949 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1949/50 begann ich mit dem Studium der Chemie. Das 1. Semester verbrachte ich an der Phil.Theol. Hochschule Bamberg. Seit dem Sommersemester 1950 bin ich an der Universität Erlangen eingeschrieben. Im Dezember 1955 legte ich den mündlichen Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

Die vorliegende Arbeit zur Erlangung des Doktorgrades führte ich vom Dezember 1955 bis Januar 1958 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen aus. Dort bin ich seit Oktober 1956 als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt.

Photodruck von **Photo-Toni** ERLANGEN

Anton Meier & Co.

Erlangen - Hauptstraße 47 - Ruf 3144

Photodruck von J. J. J.

Anton Meier & Co.
Erlangen - Hauptstraße 17 - Tel. 3144

